

THERMODYNAMIK HETEROGENER GASPHASENGLEICHGEWICHTE IM HOCHTEMPERATURBEREICH DER SYSTEME WOLFRAM-FLUOR UND WOLFRAM-FLUOR-WASSERSTOFF*

GERHARD M. NEUMANN

Osram-Studiengesellschaft, München (Deutsche Bundesrepublik)

(Eingegangen am 16. Dezember, 1971)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gasphasenzusammensetzung der heterogenen Systems W/F_2 und $W/F_2/H_2$ wurde mit Hilfe von Computerprogrammen auf der Basis thermodynamischen Gleichgewichtes an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig berechnet. Ferner wurde angenommen, daß die Gleichgewichte nicht durch kinetische Faktoren beeinflusst werden.

Die Partialdrucke der Komponenten WF , WF_2 , WF_4 , WF_5 , WF_6 , F_2 und F sowie H_2 , H , HF wurden als Funktion der Temperatur für verschiedene Fluorkonzentrationen und verschiedene Mischungsverhältnisse von Fluor zu Wasserstoff berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs läßt sich die Richtung der chemischen Transportreaktionen vorhersagen. Im W/F_2 -System treten zwei Inversionspunkte auf. Bei niedrigen Temperaturen verläuft der Transport in Richtung des Temperaturgradienten von heiß nach kalt, um die Richtung im Bereich mittlerer Temperaturen (~ 2000 °K) umzukehren und schließlich bei hohen Temperaturen (3000 bis 3500 °K) wieder in Richtung von heiß nach kalt zu verlaufen. In Gegenwart von Wasserstoff wird der Bereich des Tieftemperaturtransportes von heiß nach kalt vergrößert und es verbleiben nur schmale Temperaturbereiche mit einem Transport von kalt nach heiß.

Die Berechnungen werden durch experimentelle Beobachtungen gestützt.

SUMMARY

The composition of the gas phase in the heterogeneous systems W/F_2 and $W/F_2/H_2$ has been calculated using a digital computer from the basis that thermodynamic equilibrium is achieved at the gas/solid interface and that the rate of reaction is not controlled by reaction kinetics.

* Vorgetragen auf dem 6. Internationalen Symposium über Fluor-Chemie, Durham, England, 18.–23. Juli 1971.

The partial pressures of the components WF, WF₂, WF₄, WF₅, WF₆, F₂ and F, and H₂, H, HF have been evaluated as a function of the temperature, of the fluorine concentration in the input gas and of the ratio of fluorine to hydrogen, respectively. From the temperature dependence of the mass-balance of tungsten the direction of the chemical transport reaction can be predicted. In the W/F₂ system two points of inversion occur. At low temperatures transport is down the temperature gradient, the direction being reversed at moderate temperatures (~2000°K) and going down the temperature gradient again at high temperatures (>3000–3500°K). In the presence of hydrogen the range of temperatures over which transport of the low-temperature down-gradient type occurs increases leaving only limited temperature ranges over which transport of the up-gradient type occurs.

The calculations are confirmed by some experimental observations.

EINLEITUNG

Das System Wolfram-Fluor und seine chemischen Transportreaktionen sind von besonderem Interesse auf dem Gebiet der Halogenleuchttechnologien. Wie von Schröder^{1,2} gezeigt werden konnte, lassen sich Ungleichmäßigkeiten des Wolframdrahtes an Glühlampenwendeln, die als sog. «hot-spots» bekannt sind, mit Hilfe der Transportreaktionen des Wolfram-Fluor Systems ausheilen. Diese «hot-spots» sind Inhomogenitäten des Wolframdrahtes, die eine höhere Temperatur als die benachbarten Regionen des Drahtes aufweisen und daher auch eine höhere Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs zeigen. Dadurch wird allmählich die Temperatur dieser Bereiche immer weiter gesteigert, bis der Wolframdraht an einer dieser Stellen schmilzt und die Lampe ausfällt. Durch die Verwendung von Fluor als Regenerativgetter wird nun das verdampfende Wolfram vom Lampenkolben auf die Wendel zurücktransportiert und zwar hauptsächlich zu den Stellen des Drahtes, die die höchsten Temperaturen aufweisen, so daß schließlich die «hot-spots» egalisiert werden. Ein Wolfram-Fluorkreisprozeß sollte daher in der Glühlampentechnologie die Möglichkeit zur Erreichung höherer Lichtausbeuten und längerer Lebensdauern eröffnen.

Die folgende thermodynamische Analyse wurde durchgeführt, um ein tieferes Verständniss für die Transporteigenschaften des Wolfram-Fluor Systems sowie den Einfluß von Wasserstoff auf den regenerativen Kreisprozeß zu erhalten.

GRUNDLAGEN DER ANALYSE

Thermodynamische Grundlagen

Die Berechnungen wurden auf der Grundlage der Voraussetzung durchgeführt, daß die heterogene chemische Reaktion reversibel verläuft und daß sich an der Grenzfläche von Gasphase und Feststoff das thermodynamische Gleich-

gewicht einstellt. Ferner wurde angenommen, daß die Reaktionen nicht durch kinetische Faktoren beeinflußt werden.

Unter diesen Bedingungen lassen sich die von Schäfer³ entwickelten Grundlagen chemischer Transportreaktionen auf die Reaktionsgleichgewichte in Halogenleuchtglühlampen übertragen.

Die Berechnungen wurden durchgeführt für differentielle Volumeninkremente einheitlicher Temperatur sowie für einen konstanten Gesamtdruck des Reaktionssystems. Bedingt durch die Voraussetzung eines heterogenen Reaktionsgleichgewichtes wird dabei in jedem Volumeninkrement der entsprechende thermische Gleichgewichtsdampfdruck des Wolframs erreicht, unabhängig davon, wieviel Wolfram durch die Reaktionen mit Fluor verbraucht wird, da vom Bodenkörper stets Wolfram in beliebiger Menge nachgeliefert werden kann. Die Berechnungsergebnisse sind daher zweifellos streng gültig für die unmittelbare Umgebung des Wolframdrahtes. Inwieweit die Ergebnisse die Zusammensetzung der Gasphase in der weiteren Gasphase des Lampenkolbens richtig beschreiben, ist dagegen davon abhängig mit welcher Geschwindigkeit der Materietransport in der Gasphase erfolgt. Beschränken wir uns auf das Druckgebiet, in dem der Materietransport im wesentlichen über eine Diffusion der Gasphase verläuft, so darf die Gültigkeit des heterogenen Gleichgewichtes auch für die weitere Gasphase angenommen werden.

Die Partialdruckverteilung der Reaktionskomponenten des heterogenen Systems läßt sich dann mit Hilfe von drei Gruppen von Beziehungen berechnen:

(a) Gleichgewichtsbeziehungen nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{i=1}^k P_i^{\nu_{ij}} = K_{p_j}(T) \quad \begin{matrix} (i=1,2,\dots,k; \\ j=1,2,\dots,n) \end{matrix} \quad (1)$$

mit P_i = Partialdruck der i -ten Komponente (Dimension: atm), ν_{ij} = Reaktionskoeffizient der i -ten Komponente für die j -te Gleichgewichtsbeziehung, K_{p_j} = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der j -ten Reaktion.

(b) Daltons Gesetz vom konstanten Gesamtdruck

$$P_{\text{ges.}} = \sum_{i=1}^k P_i + P_{\text{IN}} \quad (\text{atm}) \quad (2)$$

mit P_{IN} = Inertgasdruck (Annahme: $P_{\text{IN}} \geq 90\% P_{\text{ges.}}$).

(c) Massenbilanzbeziehungen

$${}^{\circ}P_a = \sum_{i=1}^k \gamma_a P_i \quad (3)$$

mit ${}^{\circ}P_a$ = Anfangsdruck des Konstituenten a , γ_a = Konstituentenkoeffizient des Konstituenten a in der i -ten Komponente.

Während die Massenbilanzen der gasförmigen Konstituenten stets einen konstanten Wert aufweisen, kann die Massenbilanz des heterogenen Konstituenten einen von Temperatur zu Temperatur unterschiedlichen Wert erreichen.

Die relevanten Beziehungen für das System Wolfram-Fluor sowie das System Wolfram-Fluor-Wasserstoff sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

BEZIEHUNGEN IN DEN CHEMISCHEN REAKTIONSSYSTEMEN

(a) Gleichgewichtsbeziehungen

(1) $W_{<s>} \rightleftharpoons W$	$K_W = P_W$
(2) $0,5F_2 \rightleftharpoons F$	$K_F = P_F/P_{F_2}^{0,5}$
(3) $0,5H_2 \rightleftharpoons H$	$K_H = P_H/P_{H_2}^{0,5}$
(4) $0,5F_2 + 0,5H_2 \rightleftharpoons HF$	$K_{HF} = P_{HF}/P_{F_2}^{0,5}P_{H_2}^{0,5}$
(5) $W_{<s>} + 0,5F_2 \rightleftharpoons WF$	$K_1 = P_{WF}/P_{F_2}^{0,5}$
(6) $W_{<s>} + 1,0F_2 \rightleftharpoons WF_2$	$K_2 = P_{WF_2}/P_{F_2}$
(7) $W_{<s>} + 2,0F_2 \rightleftharpoons WF_4$	$K_4 = P_{WF_4}/P_{F_2}^2$
(8) $W_{<s>} + 2,5F_2 \rightleftharpoons WF_5$	$K_5 = P_{WF_5}/P_{F_2}^{2,5}$
(9) $W_{<s>} + 3,0F_2 \rightleftharpoons WF_6$	$K_6 = P_{WF_6}/P_{F_2}^3$

(b) Gesamtdruck

$$P_{\text{tot.}} = P_W + P_{WF} + P_{WF_2} + P_{WF_4} + P_{WF_5} + P_{WF_6} + P_F + P_{F_2} + P_H + P_{H_2} + P_{HF} + P_{\text{inert}}$$

(c) Massenbilanzen

$${}^0P_{F_2} = P_{F_2} + 0,5P_F + 0,5P_{HF} + 0,5P_{WF} + P_{WF_2} + 2P_{WF_4} + 2,5P_{WF_5} + 3P_{WF_6}$$

$${}^0P_{H_2} = P_{H_2} + 0,5P_H + 0,5P_{HF}$$

Thermodynamische Daten

Die Gleichgewichtskonstanten K_p wurden den JANAF-Tabellen⁴ entnommen oder nach empirischen Beziehungen aus den Reaktionsenthalpien und den -entropien nach der 3-ten Ulichischen Näherung abgeschätzt. In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Funktionswerte der Gleichgewichtskonstanten für Temperaturen zwischen 500°K und 3500°K zusammengestellt.

TABELLE 2

KOEFFIZIENTEN FÜR DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN (DIMENSION: ATM)

Komponente*	$\log K_p = (A/T) + B \log T + CT + DT^2 + E$				
	A	B	C	D	E
F (4)	$-4,11 \times 10^3$	0,44	$2,77 \times 10^{-5}$	$3,07 \times 10^{-10}$	1,826
WF (4)	$-2,10 \times 10^4$	-4,57	$1,03 \times 10^{-3}$	$-1,04 \times 10^{-7}$	19,55
WF ₂ (5)	$5,34 \times 10^4$	-4,33	$1,29 \times 10^{-3}$	$-1,31 \times 10^{-7}$	6,42
WF ₄ (5)	$1,62 \times 10^4$	-5,49	$1,42 \times 10^{-3}$	$-1,40 \times 10^{-7}$	18,51
WF ₅ (5)	$7,15 \times 10^4$	-3,39	$1,25 \times 10^{-3}$	$-1,30 \times 10^{-7}$	-1,05
WF ₆ (4)	$8,95 \times 10^4$	-2,00	$1,07 \times 10^{-3}$	$-1,70 \times 10^{-7}$	-9,95

* Literaturangaben in Klammern.

Mathematische Grundlagen

Die Partialdrücke der einzelnen Reaktionskomponenten lassen sich mit Hilfe der entsprechenden Massenwirkungsbeziehungen als Funktionen von nur noch höchstens zwei Veränderlichen, dem Fluordruck und dem Wasserstoffdruck, formulieren. Durch Einsetzen dieser Größen in die Beziehungen für den Gesamtdruck des Systems (b) und die Massenbilanz des Fluors (c) und des Wasserstoffs ergeben sich dann drei Gleichungen mit zwei Unbekannten für die Lösung des Systems. Wegen der hohen Potenzen der Variablen sind diese Beziehungen jedoch nicht streng lösbar, so daß die jeweiligen Gleichgewichtspartialdampfdrucke des Fluors und des Wasserstoffs über mehrere iterative Rechenschritte ermittelt werden müssen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Algol-Programmen⁶ auf einer elektronischen Rechenmaschine Siemens 4004/45 für den Temperaturbereich von 500°K bis 3600°K und eine Schrittweite von 100°K durchgeführt. Die Fluorkonzentration lag zwischen 10^{-1} und 10^{-6} atm, das Verhältnis von Fluor zu Wasserstoff im Bereich von 10:1 bis 1:4.

Die Zuverlässigkeit der Berechnungsergebnisse und ihre Anwendbarkeit auf das Reaktionsgeschehen in Halogenleuchtlampen ist naturgemäß begrenzt durch die Genauigkeit der thermodynamischen Ausgangsdaten, jedoch wird das allgemeine Transportverhalten durch kleinere Änderungen dieser Daten nur relativ wenig beeinflusst.

Gasphasenzusammensetzung

Die Partialdampfdruckverteilung der Reaktionskomponenten und ihre Temperaturabhängigkeit ist in graphischer Form in den Abb. 1 und 2 für Fluor-Anfangsdrucke $^{\circ}P_{F_2}$ von 10^{-2} und 10^{-4} atm dargestellt. Wie auch schon aus den Werten der freien Bildungsenthalpie ΔG_B° der entsprechenden Verbindungen zu ersehen ist, nimmt die Stabilität der Wolframfluoride in der Reihenfolge WF_6 , WF_5 , WF_4 , WF_2 ab. Bemerkenswert ist dabei der weite Stabilitätsbereich des Wolframdifluorids, das bis zu Temperaturen von fast 4000°K stabil ist.

Der Einfluß von Wasserstoff auf die Reaktionen zwischen Wolfram und Fluor ist deutlich an Hand der Abb. 3 ersichtlich, in der die Partialdampfdruckverteilung der Reaktionskomponenten für einen Fluor-Anfangsdruck von $^{\circ}P_{F_2} = 10^{-2}$ atm und ein Mischungsverhältnis von Fluor zu Wasserstoff von 1:1 dargestellt ist. Die einzige Reaktionskomponente von größerer Bedeutung ist der Fluorwasserstoff HF. Nur bei den höchsten Temperaturen macht sich im selben Umfang wie der Fluorwasserstoff dissoziiert die Bildung von Wolframdifluorid bemerkbar.

Der Wasserstoff macht sich im Reaktionssystem Wolfram-Fluor sehr stark reduzierend bemerkbar, wobei den Wolframfluoriden das Fluor unter Bildung von metallischem Wolfram und Fluorwasserstoff entzogen wird.

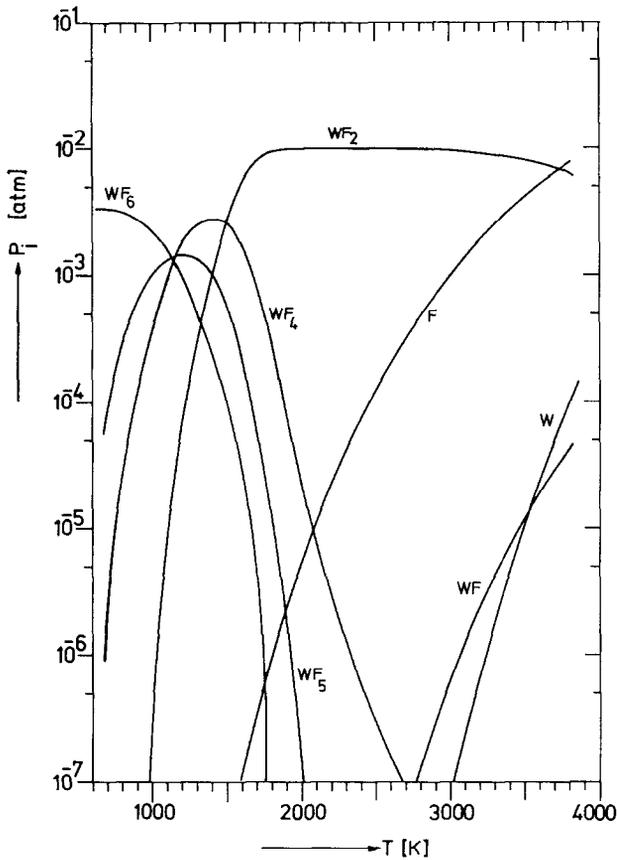


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Inertgas ($P_{F_2} = 10^{-2}$ atm).

Chemische Transportreaktionen

Die thermodynamische Analyse ergibt allgemein mehr oder weniger starke Gradienten der einzelnen Reaktionskomponenten mit der Temperatur, die zu Diffusionsströmen der Komponenten Anlaß geben. Solange die Massenbilanz des heterogenen Konstituenten konstant bleibt, erzeugen und vernichten sich diese Massenströme gegenseitig durch Dissoziation oder Rekombination. Treten jedoch Unterschiede in der Massenbilanz mit der Temperatur auf, so findet ein Massentransport in Richtung des negativen Temperaturgradienten der Massenbilanz statt.

Die Möglichkeit einer chemischen Transportreaktion läßt sich daher leicht aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des heterogenen Reaktionskonstituenten entnehmen. Die Richtung der chemischen Transportreaktion wird dabei gegeben durch den Gradienten der Massenbilanz:

negativer Gradient: Wolfram-Transport von heiß nach kalt;

positiver Gradient: Wolfram-Transport von kalt nach heiß.

In der Abb. 4 ist die Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs im System Wolfram-Fluor-Inertgas dargestellt für Fluor-Anfangsdrücke von 10^{-1} bis 10^{-6} atm. Zur leichteren Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist dabei nicht die Massenbilanz des Wolframs selbst, sondern das Verhältnis der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor, d.h. der Wolframmenge in der Gasphase relativ zur Fluormenge, dargestellt. Diese Größe läßt sich auch anschaulich auffassen als «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase.

Die Kurven zeigen einen interessanten, charakteristischen Verlauf mit der Temperatur. Ein chemischer Transport von Wolfram läßt sich mit Fluor über weite Temperaturbereiche hinweg erzielen. Im Bereich niedriger Temperaturen verläuft der Transport von heiß nach kalt, um bei mittleren Temperaturen von

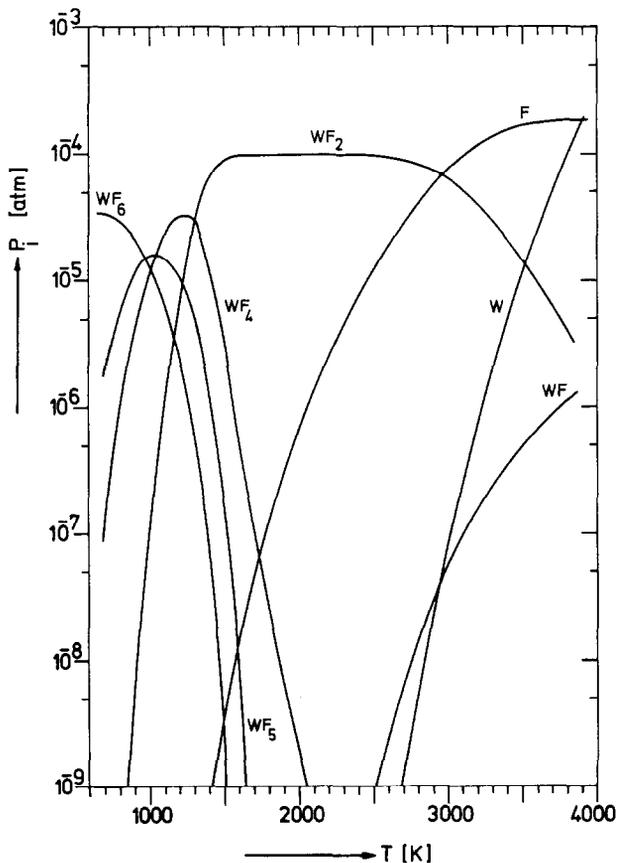


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Inertgas ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-4}$ atm).

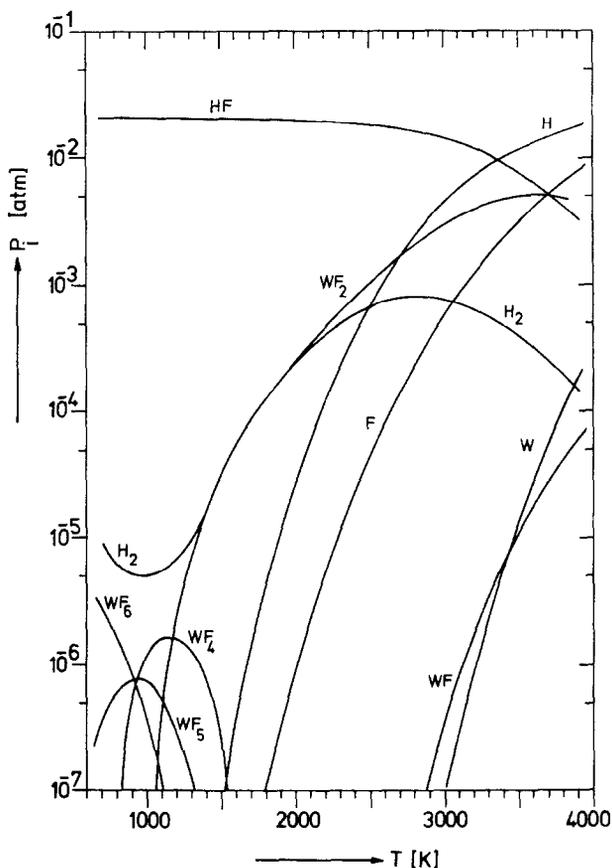


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Wasserstoff-Inertgas ($P_{F_2} = 10^{-2}$ atm, $F_2:H_2 = 1:1$).

etwa 2000°K die Richtung umzukehren und von kalt nach heiß zu verlaufen. Bei Temperaturen über 3500°K schließlich kehrt sich die Transportrichtung abermals um und verläuft wieder von heiß nach kalt.

Für aktuelle Wolfram-Fluor-Lampen ergibt sich daraus ein Angriff des Wolframdrahtes bei mittleren Temperaturen und eine Abscheidung des Wolframs an den kalten Enden des Drahtes sowie im Bereich hoher Temperaturen, je nach Lage des Maximums und Minimums der Massenbilanzkurve. Gleichzeitig ist dieses Maximum der Massenbilanz des Wolframs bei mittleren Temperaturen die eigentliche Ursache des frühen Versagens aktueller Wolfram-Fluor-Lampen. Die Korrosion des Wendeldrahtes bei mittleren Temperaturen hat bis heute die industrielle Verwirklichung einer derartigen Halogenglühlampe und die Ausnutzung der erwünschten Egalisierungseigenschaften des Wolfram-Fluor-Systems im Hochtemperaturbereich verhindert.

In der Abb. 5 ist die entsprechende Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs im System Wolfram-Fluor-Wasserstoff-Inertgas graphisch dargestellt. Deutlich ist der starke Einfluß des Wasserstoffs auf die chemischen Transportreaktionen im System Wolfram-Fluor zu erkennen. Die «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase wird im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen durch die Gegenwart von Wasserstoff drastisch erniedrigt. Der Bereich des Transportes von heiß nach kalt wird wesentlich erweitert und es verbleiben nur noch kleine Bereiche, in denen ein Transport des Wolframs von kalt nach heiß erfolgen kann.

Das Ausmaß, in dem ein Überschuß von Fluor oder von Wasserstoff das Transportgeschehen jeweils beeinflussen kann, ist aus der Abb. 6 zu entnehmen, in der das Verhältnis der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für eine Fluor-Anfangsdruck von 10^{-4} atm und Mischungsverhältnisse von Fluor zu Wasserstoff von 4:1 bis 1:3 dargestellt ist.

Für das chemische Transportgeschehen in aktuellen Wolfram-Fluor-Lampen bedeutet die Gegenwart von Wasserstoff eine nahezu völlige Unterdrückung des regenerativen Kreisprozesses und eine Schwärzung des Lampenkolbens, da die «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase bei der Temperatur der Wendel stets höher ist als bei der Kolbentemperatur, so daß stets Wolframtransport von der heißen Wendel zum kalten Kolben zu erwarten ist.

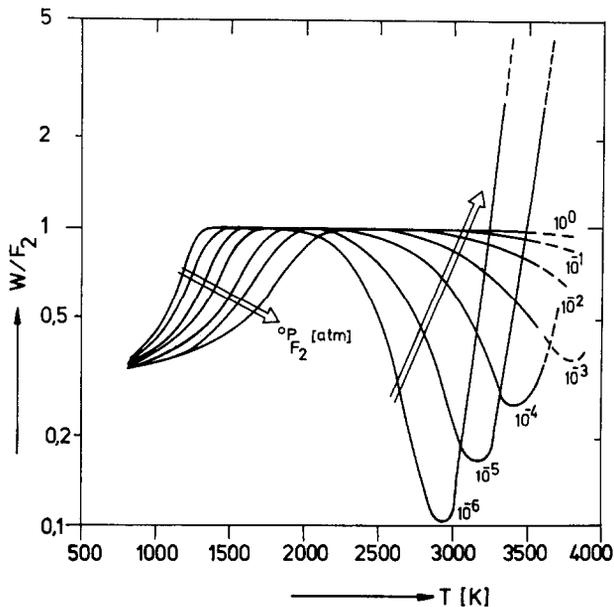


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor im System Wolfram-Fluor-Inertgas ($^{\circ}P_{F_2} = 10^0-10^{-6}$ atm).

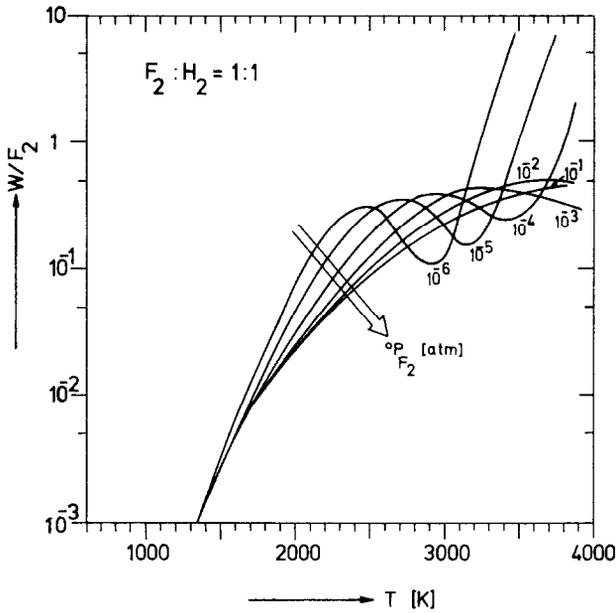


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor im System Wolfram-Fluor-Wasserstoff-Inertgas ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-1}$ – 10^{-6} atm, $F_2:H_2 = 1:1$).

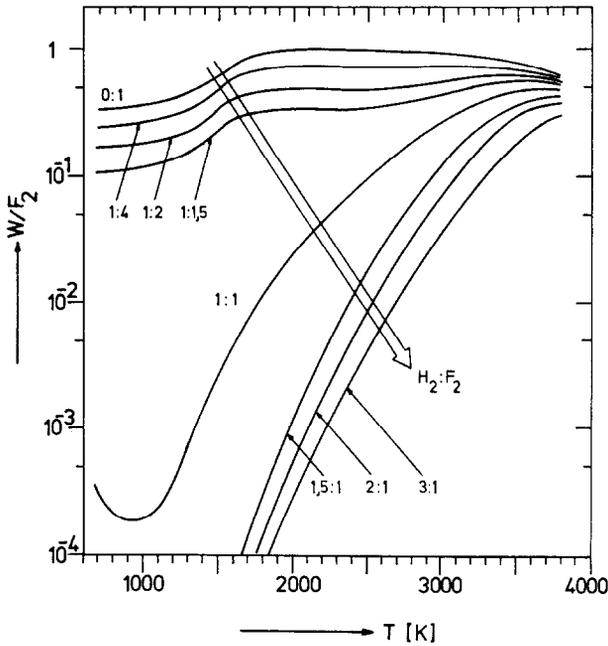


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor im System Wolfram-Fluor-Wasserstoff-Inertgas ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-2}$ atm) für verschiedene Mischungsverhältnisse von Fluor zu Wasserstoff.

Experimentelle Beobachtungen

Die Ergebnisse der thermodynamischen Analyse werden durch einige experimentelle Beobachtungen bestätigt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichten Schröder und Grewe⁷ über chemische Transportreaktionen im System Wolfram-Fluor. Nach den Beobachtungen dieser Autoren erfolgt beim Erhitzen eines Wolframdrahtes in einer Argonatmosphäre mit einem Zusatz von 1–10 Torr Wolframhexafluorid bei Temperaturen oberhalb von 2200°K ein rascher Transport von Wolfram zu den heißesten Stellen des Drahtes und Abscheidung des Wolframs in den Bereichen höchster Temperatur. Wird die Temperatur des Wolframdrahtes unter eine kritische Temperatur erniedrigt, so wurde ein Transport des Wolframs von der heißen Wendel zum kalten Kolben beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse von Schröder und Grewe und die entsprechenden Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Übereinstimmung von experimenteller und theoretischer Transportrichtung ist sehr gut.

TABELLE 3

TRANSPORTRICHTUNGEN IM WOLFRAM-FLUOR-SYSTEM

Fluordruck (atm)	Transportrichtung	
	Expt.	Theoret.
4×10^{-3} –	$2500^\circ\text{K} \rightarrow T_2$	$2400^\circ\text{K} \rightarrow T_2$
4×10^{-2}	$2000^\circ\text{K} \rightarrow T_1$	$2600^\circ\text{K} \rightarrow T_2$
4×10^{-2}	$2500^\circ\text{K} \rightarrow T_1$	$1900^\circ\text{K} \rightarrow T_1$
4×10^{-3}	$2500^\circ\text{K} \rightarrow T_1$	$2100^\circ\text{K} \rightarrow T_1$
	$T_1 < 2000^\circ\text{K}; T_2 > 3000^\circ\text{K}$	

Ein unerwartetes aber sehr interessantes Ergebniss der thermodynamischen Analyse des Wolfram-Fluor-Systems ist die Tatsache, daß nicht nur eine untere Grenze der Fluorkonzentration vorhanden ist, um eine Schwärzung des Lampenkolbens zu verhindern, sondern auch eine entsprechende obere Grenze. Ist die Fluorkonzentration in einer Halogenglühlampe klein genug, so wird zweifellos eine Schwärzung der Kolbenwandung einsetzen, da die Fluormenge zu gering ist, um alles von der Wendel abdampfende Wolfram in der Gasphase gelöst zu halten. Andererseits wird aber auch eine Schwärzung der Kolbenwand einsetzen, wenn die Fluorkonzentration in der Lampe zu hoch ist. In diesem Fall ist die Bildung von Wolframverbindungen, Wolframdifluorid, bei der Temperatur der Wendel noch so hoch, daß die Massenbilanz des Wolframs bei diesen Temperaturen einen höheren Wert erreicht, als bei der Temperatur der Kolbenwand. Infolgedessen setzt schließlich ein Massentransport von der Wendel zum Kolben ein und die Wandung wird geschwärzt. In der Abb. 7 sind die thermodynamischen Bedingungen für diese Prozesse zur Veranschaulichung graphisch dargestellt.

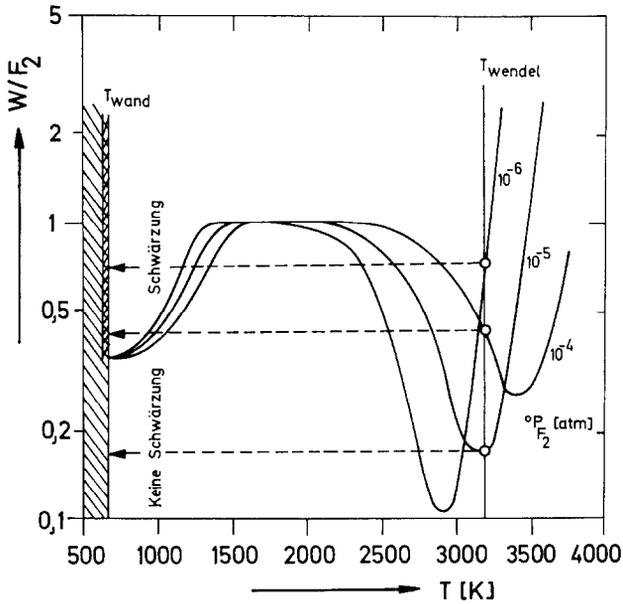


Abb. 7. Massenbilanzbedingungen für eine Nichtschwärzung und eine Schwärzung des Kolbens von Halogenleuchtampfen mit Fluor als Regenerativgetterzusatz.

In der Abb. 8 ist eine entsprechende Reihe von Halogenleuchtampfen mit einer steigenden Konzentration von Wolframhexafluorid als Regenerativgetterzusatz abgebildet. Der oben theoretisch gefundene Effekt einer oberen Grenze des Fluorzusatzes zur Vermeidung einer Kolbenschwärzung läßt sich auch experimentell nachweisen.

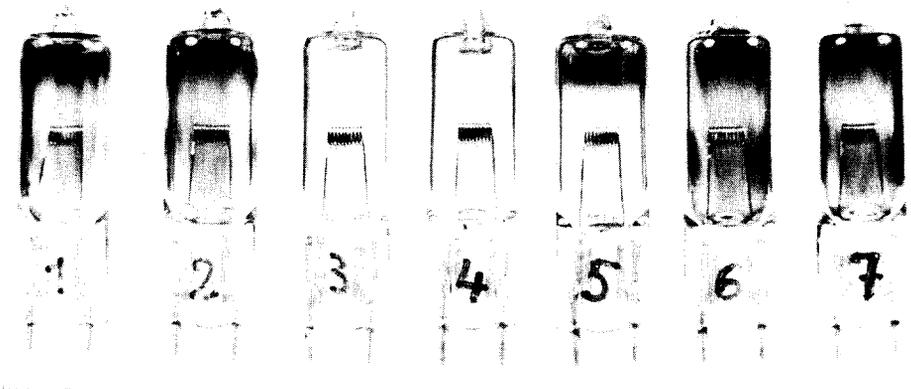


Abb. 8. Halogenleuchtampfen mit einem Zusatz von Wolframhexafluorid in ansteigender Konzentration.

Die experimentellen Beobachtungen bestätigen einige Berechnungsergebnisse recht gut und zeigen damit auch die Berechtigung einiger Annahmen zur Einstellung thermodynamischen Gleichgewichtes auch in derartig komplizierten Reaktionssystemen.

Die bei den chemischen Transportreaktionen beobachteten Abscheidungen von Wolframkristallen zeigen eine große Zahl von unterschiedlichsten Wachstumsformen. Je nach Wachstumsgeschwindigkeit und nach Übersättigung des Wolframs in der Gasphase lassen sich Formen beobachten, entsprechend einem streng regulären Wachstum mit Flächenkeimbildung (Abb. 9) oder entsprechend einem irregulären und nahezu phantastischen Wachstum (Abb. 10).

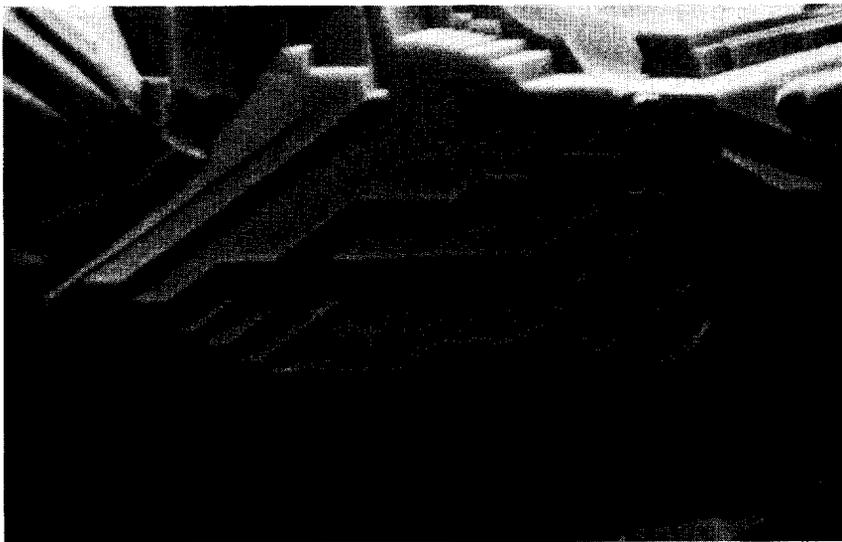


Abb. 9. Reguläre Wachstumsform von Wolframkristalliten*.

* Die REM-Aufnahmen wurden im Institut für Raster-Elektronen-Mikroskopie, Dr. H. Klingele, München, durchgeführt.

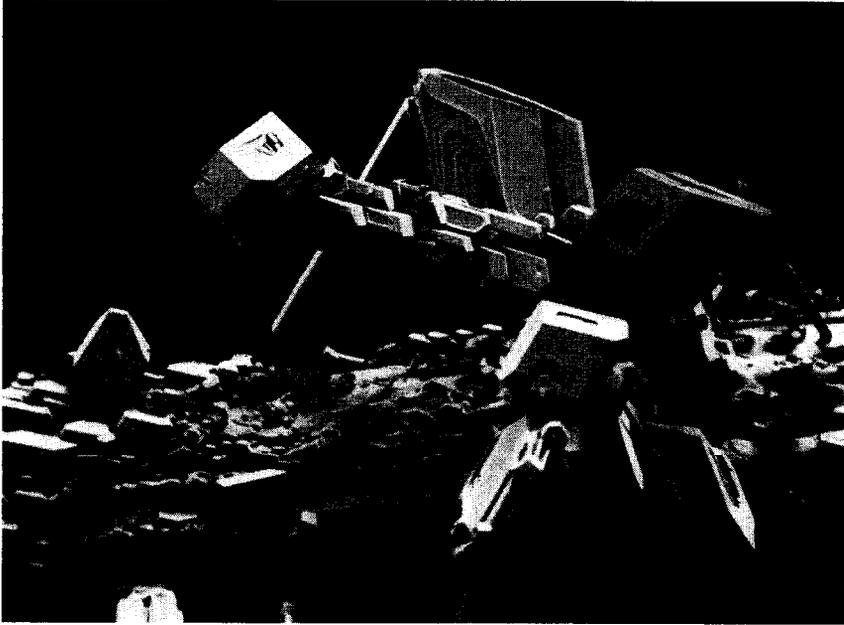


Abb. 10. Irreguläre und phantastische Wachstumsform von Wolframkristalliten*.

DANK

Für die Hilfe bei der Programmierung und Berechnung der Systeme danke ich Herrn W. Knatz, für die Hilfe bei den Lampen-Experimenten Herrn H. Fischer.

LITERATUR

- 1 J. SCHRÖDER, *Philips techn. Rdsch.*, 25 (1963/64) 359.
- 2 J. SCHRÖDER, *Chem. Eng. News*, 42 (1964) 77.
- 3 H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 4 *JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I-III*, Dow Chem. Comp., Midland, Michigan, 1965-68.
- 5 G. M. NEUMANN UND W. KNATZ, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 863.
- 6 G. GOTTSCHALK UND G. M. NEUMANN, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 910.
- 7 J. SCHRÖDER UND F. J. GREWE, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1536.

*Die REM-Aufnahmen wurden im Institut für Raster-Elektronen-Mikroskopie, Dr. H. Klingele, München, durchgeführt.